

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-067195

(43)Date of publication of application : 11.03.1997

(51)Int.Cl. C30B 29/04
C01B 31/06
H01L 21/265
// H01L 21/205

(21)Application number : 07-217961

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS
LTD
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 25.08.1995

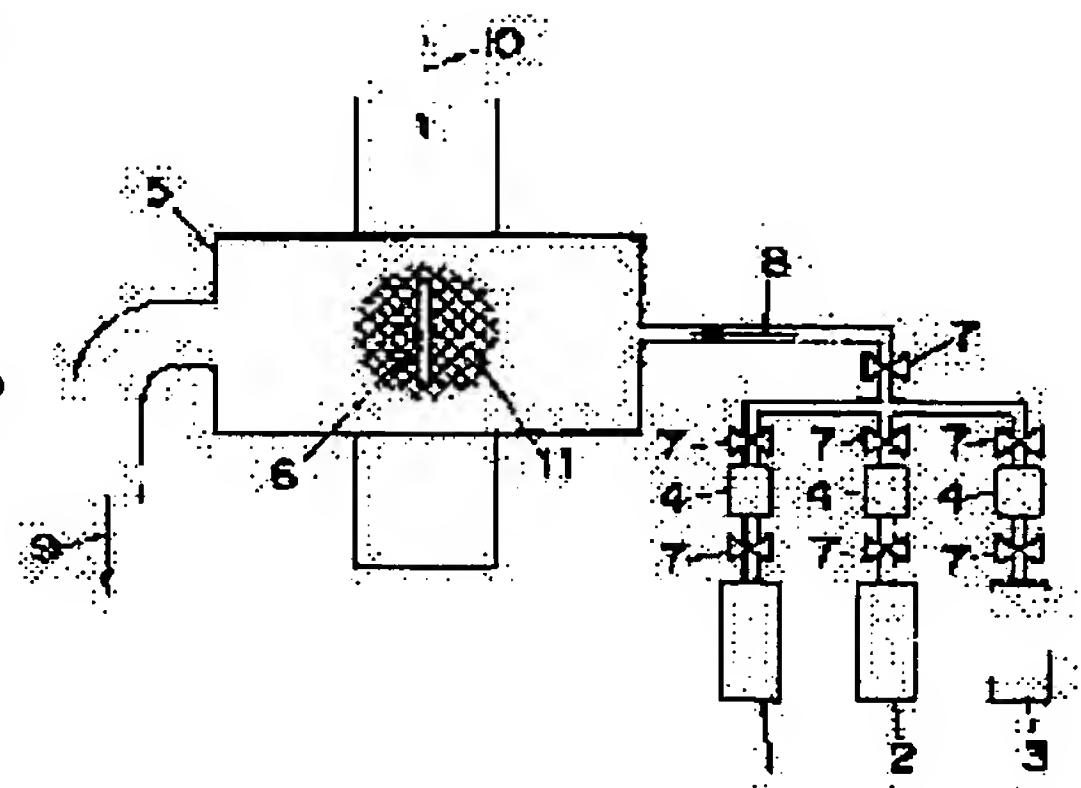
(72)Inventor : YAGYU HIROYUKI
DEGUCHI MASAHIRO
KITAHATA MAKOTO
HIRAKI AKIO
ITO TOSHIMICHI
HATTA AKIMITSU

(54) PRODUCTION OF DIAMOND CRYSTAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing a diamond crystal capable of forming the diamond crystal having an impurity-contg. layer of a low residual defect density by greatly accelerating the effect of a crystallinity restoration treatment.

SOLUTION: Carbon monoxide 1, hydrogen 2 and hydrogen diluting diboran 3 are used as gaseous raw materials. The flow rates of the respective gases are controlled by using a mass flow rate controller 4 so as to be kept constant at all times. A reaction tube 5 which is a synthesizing chamber consists of a transparent quartz cylinder and a substrate 6 which is the ground surface to be grown with the diamond crystal is installed in its central part. The inside of the reaction tube 5 is evacuated to about ≤ 0.1 Pa after the installation of the substrate 6 and, thereafter, respective valves 7 are opened to introduce a gaseous mixture 8 mixed with the gaseous raw material, following which energy of microwaves 10 is introduced to put the gaseous raw materials into a plasma state 11. This plasma state 11 is maintained for about six hours and the boron-contg. diamond polycrystal thin film having a film thickness of about $3\mu\text{m}$ is obtd. on the substrate 6.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-67195

(43)公開日 平成9年(1997)3月11日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B	29/04		C 3 0 B 29/04	B
C 0 1 B	31/06		C 0 1 B 31/06	A
H 0 1 L	21/265		H 0 1 L 21/205	
// H 0 1 L	21/205		21/265	A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-217961

(22)出願日 平成7年(1995)8月25日

(71)出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 柳生 博之

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 出口 正洋

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 石田 長七 (外2名)

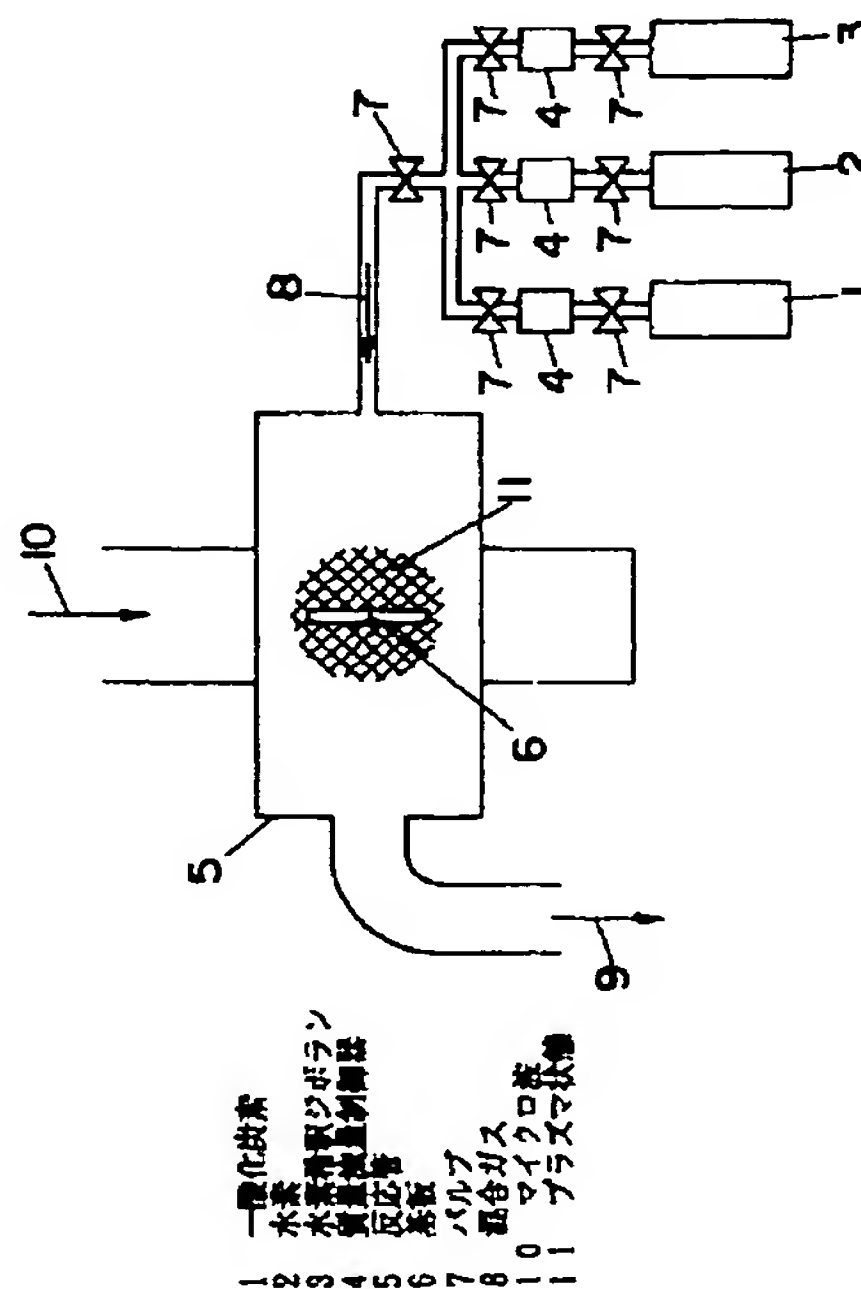
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド結晶の製造方法

(57)【要約】

【課題】結晶性回復処理の効果を多大に促進させ、より残留欠陥密度の低い不純物含有層を有するダイヤモンド結晶を形成することができるダイヤモンド結晶の製造方法を提供することにある。

【解決手段】原料ガスとして一酸化炭素1、水素2、水素希釈ジボラン3を用いた。各ガスの流量は質量流量制御器4を用いて制御され、常に一定に保った。合成室となる反応管5は透明石英円筒から成り、その中央部にダイヤモンド結晶を成長させる下地となる基板6を設置した。基板6を設置した後、反応管5内を約0.1Pa以下まで排気したのち、各バルブ7を開いて原料ガスを混合した混合ガス8を導入し、その後、マイクロ波10のエネルギーで導入して、原料ガスをプラズマ状態11にした。このプラズマ状態11を約6時間維持し、基板6上に膜厚約3μmのホウ素含有ダイヤモンド多結晶薄膜を得た。



【特許請求の範囲】

【請求項1】イオン注入法により不純物含有層が形成され、かつ、イオン注入後には不純物含有層の欠陥の除去または回復を行うためのアニーリングが施されるダイヤモンド結晶の製造方法に於いて、イオン注入以前に少なくとも注入不純物含有領域となる領域に、予めホウ素を微量添加したダイヤモンド結晶を用いることを特徴とするダイヤモンド結晶の製造方法。

【請求項2】イオン注入を被るダイヤモンド結晶の合成において、添加されるホウ素の原料ガス組成に於ける添加量をホウ素原子対炭素原子比で1000ppm以下とすることを特徴とする請求項1記載のダイヤモンド結晶の製造方法。

【請求項3】イオン注入を被るダイヤモンド結晶のホウ素含有領域に関して、少なくともイオン注入元素の注入後の原子密度が、ホウ素含有層中のホウ素原子密度よりも、少なくとも1桁程度は高くなるようにホウ素含有領域を形成することを特徴とする請求項1記載のダイヤモンド結晶の製造方法。

【請求項4】イオン注入を被るダイヤモンド結晶のホウ素含有領域が、ラマン散乱効果の測定に於いて、ダイヤモンド結晶に起因する一次のラマンシフトピークの強度が、非ダイヤモンド成分に起因するピークの強度よりも十分に大きく且つダイヤモンド結晶に起因する一次のラマンシフトピークの半値幅が十分に小さいような高度な結晶格子性を有することを特徴とする請求項1記載のダイヤモンド結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体材料または新機能材料としての気相合成のダイヤモンド結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ダイヤモンドは、物質中で一番硬い物質であり、また耐摩耗性が高いなど、その機械的性質は良く知られているが、その他にも、5.5eVの間接遷移型のエネルギーギャップを持ち、電気絶縁性が高く、その反面電子と正孔の移動度がシリコンよりも大きいなど、ユニークな電氣的性質を持っている。特に半導体的性質を持ったダイヤモンドは、高耐圧素子、高温動作素子、耐環境素子への応用が期待され続けてきた。

【0003】しかしながらその実用化を阻んでいる原因として、ダイヤモンド結晶内の物質の拡散定数が極めて小さいために、ダイヤモンドの導電型(p型、n型)を制御するための不純物元素を添加(以下ドーピングという)する場合、シリコンのような半導体で実用化されている拡散法などの手法では非常に困難であることが挙げられる。故にイオン注入法のような物理的な不純物の導入方法は、ダイヤモンド結晶のような物質の導電型制御には必要不可欠なものである。

【0004】イオン注入法は所望の不純物を、制御性良く、ターゲット(この場合ダイヤモンド)にドーピングすることができる方法であるが、不純物イオンが注入されると、その運動エネルギーのために、ターゲットの結晶に欠陥が発生する。シリコンのプロセスでは、高真空中で、熱による焼き鈍し(以下アニーリングという)を行うことによって、その結晶欠陥を修復できる。しかしながら、ダイヤモンドで同じプロセスを用いると、イオン注入欠陥の周りで、炭素のもう一つの安定相であるグラファイト(黒鉛)に相転位するなど、シリコンでは起こらなかった現象が生じる。

【0005】この現象を回避する為に、アニーリング手法を熱からプラズマやレーザー等に変える方法や、イオン注入時のターゲット結晶温度を極めて低く、あるいは極めて高く保持する方法など、多種多様な欠陥回復処理が提案されている。これらの方法を用いて残留欠陥の低減及び電気抵抗率の低下が達成されたと報告されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】p型及びn型半導体ダイヤモンドを作製する為のイオン注入技術において、イオン注入による結晶欠陥を回復させる為の手段として用いられる各種の方法に関し、前述したような結晶性の回復は見られているが、注入した不純物の量からすると、考えられる抵抗率の低下率が小さい。その原因として、注入された不純物が電氣的に活性化していない(炭素原子の置換位置に入っていない等)、または、まだ結晶中に欠陥が多く残っており、それが荷電担体の寿命を下げたり、散乱因子として働いたりしているなど様々に考えられる。

【0007】本発明は、上記の点に鑑みて為されたもので、その目的とするところは結晶性回復処理の効果を多大に促進させ、より残留欠陥密度の低い不純物含有層を有するダイヤモンド結晶を形成することができるダイヤモンド結晶の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明では、イオン注入法により不純物含有層が形成され、かつ、イオン注入後には不純物含有層の欠陥の除去または回復を行うためのアニーリングが施されるダイヤモンド結晶の製造方法に於いて、イオン注入以前に少なくとも注入不純物含有領域となる領域に予めホウ素を微量添加したダイヤモンド結晶を用いることを特徴とし、ホウ素が添加されることによる結晶格子への作用から、イオン注入等の外因的結晶欠陥の熱アニーリング等による回復処理に於いて、極めて残留欠陥の少ないダイヤモンド結晶が得られる。

【0009】請求項2の発明では、請求項1の発明において、イオン注入を被るダイヤモンド結晶の合成において、添加されるホウ素の原料ガス組成に於ける添加量を

ホウ素原子対炭素原子比で1000ppm以下とすることを特徴とする。請求項3の発明では、請求項1の発明において、イオン注入を被るダイヤモンド結晶のホウ素含有領域に関して、少なくともイオン注入元素の注入後の原子密度が、ホウ素含有層中のホウ素原子密度よりも、少なくとも1桁程度は高くなるようにホウ素含有領域を形成することを特徴とする。

【0010】請求項4の発明では、請求項1の発明において、イオン注入を被るダイヤモンド結晶のホウ素含有領域が、ラマン散乱効果の測定に於いて、ダイヤモンド結晶に起因する一次のラマンシフトピークの強度が、非ダイヤモンド成分に起因するピークの強度よりも十分に大きく且つダイヤモンド結晶に起因する一次のラマンシフトピークの半値幅が十分に小さいような高度な結晶格子性を有することを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】まず本発明の原理について説明する。一般にホウ素を含んだダイヤモンド結晶は天然でも産出し、また人工でも合成され得る。特に薄膜状のダイヤモンドが合成できる低圧気相合成法（化学蒸着法、CVD法とも言う）は、ダイヤモンドの応用範囲を拡張するのに大いに貢献した合成法であると認識されている。この方法では、ダイヤモンドの原料として、主に、メタン、ブタン、アセチレン等のパラフィン系炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコール類、一酸化炭素、二酸化炭素、ケトン類等の広く炭素を含有する物質の少なくとも一種類と水素との混合ガスを用いる。前記の原料ガスにジボラン等のホウ素含有ガスをさらに混入させることにより、ホウ素を含有したダイヤモンド結晶が容易にかつ再現性良く合成される。

【0012】ホウ素の混入は、ダイヤモンド結晶の質（結晶性とも言う）に影響を与えられている。ダイヤモンド結晶にホウ素のような異元素が混入した場合、点欠陥の誘起や、結合半径の差や格子間位置に異元素が入ることによる格子定数の変化等が生じることが考えられるが、例えばChateignerらの文献（Journal of Crystal Growth 第148巻110～115頁（1995年））によると、ホウ素含有濃度（ホウ素含有濃度とは、実際にダイヤモンド結晶中に含有されたホウ素原子の濃度のことで、ダイヤモンド結晶合成時の、原料ガス組成に於ける、ホウ素含有ガスの添加量をホウ素原子対炭素原子比で表したもの（以下この値を使用する場合に於いてのみ、仕込量と言う言葉をその値の前に添える）とは区別する）が約100ppm（仕込量で約1000ppmに相当）以下の時には、格子置換位置に入ったホウ素原子が、結晶欠陥を低減させ、ホウ素を含まない時よりも結晶格子定数を小さくさせる。また反対に、ホウ素含有濃度が約100ppm以上の時には、ホウ素原子同士が相互にポテンシャルを及ぼし得る領域中で存在しあうようになり、その結果結晶格子定数は大きくな

る、と報告されている。またGheeraertらの文献（Diamond and Related Materials 第2巻742～745頁（1993年））によると、ラマン散乱の測定に於いて、一次のラマンシフトピークの半値幅が、ホウ素仕込量400ppmの時最小となり、それ以上の仕込量の時でも、以下の仕込量の時でも、その半値幅は大きくなる、と報告されている。一般に、一次のラマンシフトピークの半値幅が小さいほど、結晶の質が高い、すなわち種々の結晶欠陥が少ない、と理解されており、前記の報告はホウ素仕込量400ppmの時に於いて、合成されたホウ素含有ダイヤモンド結晶の結晶欠陥が最も低減されている可能性を示唆するものである。

【0013】以上のように含有ホウ素がダイヤモンド結晶の質の向上に貢献することが指摘されているわけであるが、イオン注入によって発生した結晶欠陥を回復させるためのアニーリング等の処理後においても、微量にホウ素を含有しているダイヤモンド結晶が、ホウ素を含有しないものと比較して、より残留欠陥が低減されたものとなることを、我々はこれまでの一連の研究に於いて見

【0014】イオン注入によってダイヤモンド結晶中にさまざまな結晶欠陥が導入された場合、通常それを回復させるために行われるアニーリング等の処理を施すと、その温度及び圧力の範囲が、同素体である黒鉛の安定領域であるため、大多数の結晶欠陥はもとに戻らず、その各々の欠陥の周りで黒鉛に代表される非ダイヤモンド成分が生成する。これを避けるために種々の回復処理方法が提案されている。

【0015】例えばBraunsteinらの文献（Nuclear Instruments and Methods 第182/183巻691～697頁（1981年））によると、ダイヤモンド結晶を1400℃まで加熱しながらイオン注入を行う方法が、Prinsの文献（Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B第59/60巻1387～1390頁（1991年））によると、ダイヤモンド結晶を液体窒素温度で冷却しながらイオン注入を行い、続いて一気に約1000℃くらいでアニーリングする方法が、Moriiらの文献（Japanese Journal of Applied Physics 第31巻L1191～L1194頁（1992年））によると、水素プラズマ中でアニーリングする方法が、又Jamiesonらの文献（Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B第77巻4S7～462頁（1993年））によると、レーザー光を用いてアニーリングする方法等が、提案されている。例えばこれらに代表されるイオン注入損傷回復手法と、本発明を組み合わせることで、更に多大に回復効果を向上させることができる。

【0016】以下本発明を実施形態により説明する。図1は本発明方法の実施に当たって用いた装置を示しており、該装置により、以下の如く、ホウ素添加ダイヤモン

ド結晶の合成を行った。まず原料ガスとして一酸化炭素1、水素2、水素希釈ジボラン3を用いた。混合比は一酸化炭素1が10%、水素2が90%で、水素希釈ジボラン3はホウ素仕込量が200ppmとなるように混合した。この混合ガス8の総流量は100cm³/分とし、各ガスの流量は質量流量制御器4を用いて制御され、常に一定に保った。合成室となる反応管5は透明石英円筒から成り、その中央部にダイヤモンド結晶を成長させる下地となる基板6を設置した。基板6としては、

ダイヤモンド砥粒で表面を軽く磨いたシリコンウェハを用いた。基板6を設置した後、反応管5内を約0.1Pa以下まで排気したのち、各バルブ7を開いて前述の混合ガス8を導入する。排気9の制御によって反応管5内の圧力を約6000Paに調整した。

【0017】その後、励起源である2.45GHzのマイクロ波10を275Wのエネルギーで導入して、原料ガスをプラズマ状態11にした。このプラズマ状態11を約6時間維持し、基板6上に膜厚約3μmのホウ素含有ダイヤモンド多結晶薄膜を得た。また比較のためにホウ素を含まないダイヤモンド多結晶薄膜を合成した。前述の合成法に於て、水素希釈ジボラン3を用いない他は合成条件は全て同様であった。

【0018】次にイオン注入を行った。注入種は質量数11の一価のホウ素イオンで、加速エネルギー100keV、打ち込み量 $1.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ とした。また注入は室温の下で行った。打ち込まれたイオンの投影飛程は約200nmであった。続いてイオン注入回復処理を行った。処理法としては水素プラズマによるアニーリングを行った。そのための装置は図1に示したものと全く同一である。但し使用するガスは水素2のみで、基板6の代わりに試料（イオン注入されたダイヤモンド多結晶結薄膜）を設置した。その後の手順は前述した、ダイヤモンド結晶の合成方法の時と全く同じである。ただし反応管5内の圧力は約5000Pa、マイクロ波10の入力は約300W、処理時間は約30分とした。このときプラズマによる自然加熱で試料は約1000°Cまで昇温される。

【0019】図2は以上のような過程を経て作製され

た、ホウ素イオン注入ダイヤモンド多結晶薄膜からの、一次のラマン散乱スペクトルである。(A)は何も添加していないダイヤモンド結晶の場合を、(B)はホウ素を予め添加したダイヤモンド結晶の場合のスペクトルである。1334cm⁻¹付近の鋭いピークが、ダイヤモンド結晶からの寄与を表す。また1570cm⁻¹付近のなだらかなピークは、黒鉛などのような非ダイヤモンド成分からの寄与を表す。両者のダイヤモンド結晶からのピークの半値幅はともに約10cm⁻¹と同じであり、これはダイヤモンド結晶の質としては両者は同様であることがわかる。しかし(A)の方では非ダイヤモンド成分がまだ多く残留していることが理解でき、(A)(B)両

者の比較からホウ素添加の効果が顕著に見てとることができる。

【0020】本実施形態ではホウ素を注入イオンとして選択しているが、例えばドナー元素であるV族のリン、ヒ素、アンチモンを選択した場合、本発明によるとn型の導電性を持つ半導体ダイヤモンド結晶が作製可能である。但しこの場合少なくとも注入されるV族元素の注入後の原子密度が、ホウ素含有層中のホウ素原子密度よりも、少なくとも1桁程度は高くなるように設定する必要がある。

【0021】

【発明の効果】請求項1の発明は、イオン注入法により不純物含有層が形成され、かつ、イオン注入後には不純物含有層の欠陥の除去または回復を行うためのアニーリングが施されるダイヤモンド結晶に於いて、イオン注入以前に少なくとも注入不純物含有領域となる領域に、予めホウ素を微量添加したダイヤモンド結晶を用いるものであるから、ホウ素が添加されることによる結晶格子への作用から、イオン注入等の外因的結晶欠陥の熱アニーリング等による回復処理に於いて、極めて残留欠陥の少ないダイヤモンド結晶が得られ、そのため例えばより実用的なイオン注入法によるp型及びn型半導体ダイヤモンド結晶や、機能材料としての価値が付加されたダイヤモンド結晶の作製が可能となる。

【0022】特に請求項2の発明では、請求項1の発明において、イオン注入を被るダイヤモンド結晶の合成において、添加されるホウ素の原料ガス組成に於ける添加量をホウ素原子対炭素原子比で1000ppm以下とし、また請求項3の発明では、請求項1の発明において、イオン注入を被るダイヤモンド結晶のホウ素含有領域に関して、少なくともイオン注入元素の注入後の原子密度が、ホウ素含有層中のホウ素原子密度よりも、少なくとも1桁程度は高くなるようにホウ素含有領域を形成し、更に請求項4の発明では、請求項1の発明において、イオン注入を被るダイヤモンド結晶のホウ素含有領域が、ラマン散乱効果の測定に於いて、ダイヤモンド結晶に起因する一次のラマンシフトピークの強度が、非ダイヤモンド成分に起因するピークの強度よりも十分に大きく且つダイヤモンド結晶に起因する一次のラマンシフトピークの半値幅が十分に小さいような高度な結晶格子性を有するので、夫々非ダイヤモンド成分が少ないダイヤモンド結晶が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は気相合成ダイヤモンド結晶を合成するための、および水素プラズマ中でのアニーリングを施すための装置の基本的構成図である。

【図2】図2はホウ素無添加及び微量添加ダイヤモンド多結晶薄膜へ、イオン注入および結晶回復処理を施した試料からの、一次のラマン散乱スペクトルの説明図である。

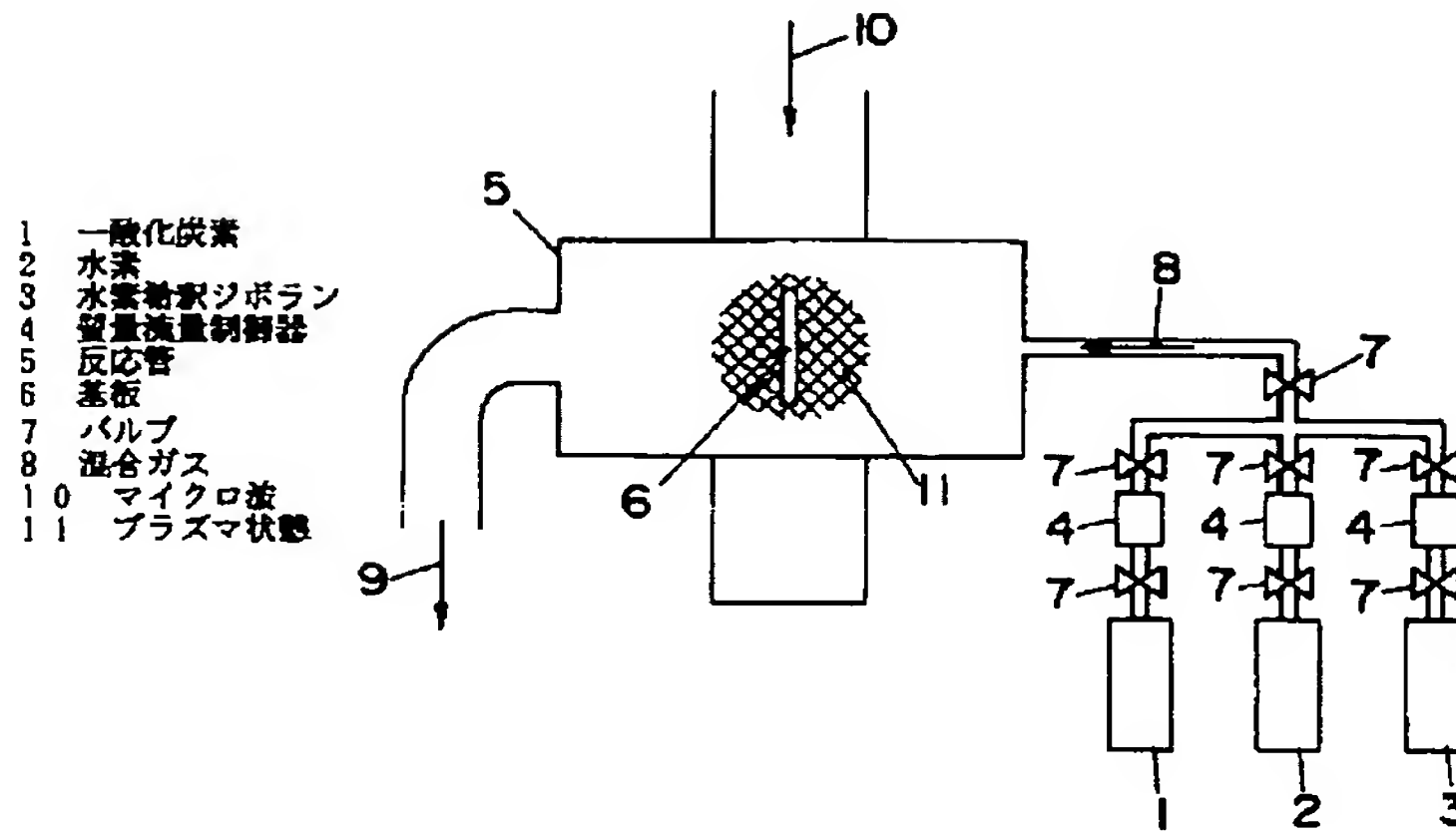
【符号の説明】

- 1 一酸化炭素
2 水素
3 水素希釈ジボラン
4 質量流量制御器
5 反応管

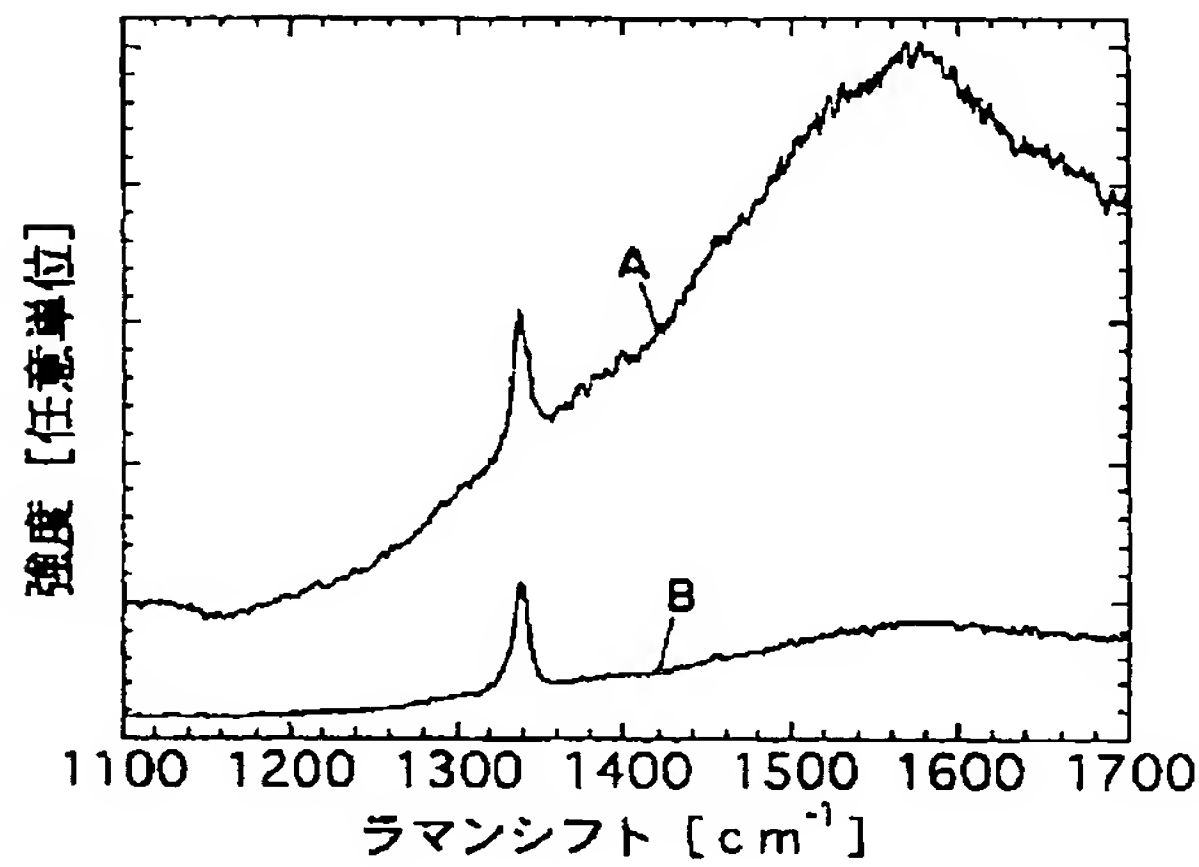
- * 6 基板
7 バルブ
8 混合ガス
10 マイクロ波
11 プラズマ状態

*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 北畠 真
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 平木 昭夫
滋賀県草津市南笠町字新池91番地南笠宿舎
F-102

(72)発明者 伊藤 利道
大阪府箕面市小野原東6丁目28番7号202

(6)

特開平9-67195

(72)発明者 八田 章光
大阪府吹田市片山町2丁目2番17号